

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-224020

(43) 公開日 平成6年(1994)8月12日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
H01F 1/34	Z	
C01G 49/00	A	
C04B 35/26	A	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全3頁)

(21) 出願番号	特願平5-12434
(22) 出願日	平成5年(1993)1月28日

(71) 出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(72) 発明者	岡部 参省 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 磁性酸化物粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 微細で表面活性が高く、易焼結性の磁性酸化物粉末を安価に製造すること。

【構成】 一般式: MFe_2O_4 (但し、MはNi、Zn、Mn及びCoからなる群から選ばれた少なくとも一種の2価の金属元素を表す。) で示される磁性酸化物を製造するに当たり、前記2価金属元素及び鉄の水溶性化合物の混合溶液に、過酸化水素の共存下、pHが9以上となるようにアルカリを加えて複合水酸化物を生成させ、その水酸化物を含む生成スラリーを130~250℃、飽和圧力の条件下で水熱処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： MFe_2O_4 （但し、MはNi、Zn、Mn、Cu及びCoからなる群から選ばれた少なくとも一種の2価の金属元素を表す。）で示される磁性酸化物を製造するに当たり、前記2価の金属元素及び鉄の水溶性化合物の混合溶液に、過酸化水素の共存下、pHが9以上になるようにアルカリを加えて複合水酸化物を生成させ、その水酸化物を含む生成スラリーを130～250℃、飽和圧力の条件下で水熱処理することを特徴とする磁性酸化物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は磁性酸化物原料粉末の製造方法、特に、電子部品用フェライト材料として有用な低温焼結を可能にする磁性酸化物の原料粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、磁性酸化物粉末、例えば、Ni-Zn系フェライト粉末の製造方法としては、(1)フェライト構成元素の酸化物若しくは炭酸塩の各粉末を秤量し、それらを混合、粉碎して高温で仮焼する乾式法が実用されている他、(2)Ni、Zn及びFeの水溶性化合物の混合液にシュウ酸塩を添加してフェライト構成元素のシュウ酸塩化合物を生成させ、得られたシュウ酸塩化合物を仮焼するシュウ酸塩法、及び(3)Feアルコキシドと、Ni及びZnのアセチルアセトネート化合物を有機溶剤に溶解して混合溶液を調製した後、その混合溶液に水を加えて加水分解し、生成した沈澱物を仮焼するアルコキシド法が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、乾式法では、出発物質がフェライト構成元素の酸化物や炭酸塩の粉末であるため、粒径が大きく、各々の粉末を分子レベルで均一に混合分散させることは全く不可能である。また、これらの出発原料である各粉末は、通常、湿式法により生成された沈澱物を仮焼することにより製造されるが、生成時に沈澱物が非常に微細であっても、仮焼や保存中に凝集して粒径が粗大となり表面活性が低下しているため、これらの原料を配合してスピネルフェライトにするためには、900℃以上の温度で仮焼しなければならず、反応時に粒成長又は焼結現象を生じ易く、しかも、構成元素の粉末の混合性が悪いことから、部分的に組成のズレを生じ均質な混合粉末が得られず、磁気特性に大きなバラツキを生じるという問題がある。

【0004】更に、高温で仮焼することにより仮焼粉末が凝集体となり、仮焼粉末の表面活性が低くなって焼結性が低下しているため、焼結温度を一段と高くしなければならないという問題がある。この問題を解決するため、焼結助剤を添加することが提案されているが、焼結助剤の添加は一般に磁器特性を悪化させるという欠点

があり、特性の悪化をきたすことなく焼結温度の低温化を図るための根本的な解決策が要望されている。

【0005】他方、シュウ酸塩法は、複合シュウ酸塩を生成させることで構成元素を分子レベルで均一に混合分散させた粉末を得ることができるが、生成した沈澱物が酸化物でないため、これを酸化物及びスピネル化するためには、900℃以上の温度で仮焼する必要がある、必然的に粒子の凝集や粗大化を招く。しかも、複合シュウ酸塩を析出させる反応をpH3前後の酸性溶液で進行させているため、廃液による公害を防止するためには廃液を排出前に中和する必要がある、必然的に廃液処理費が増大することと、沈澱剤として使用するシュウ酸若しくはシュウ酸アンモニウム自体のコストが高いことが相まって、粉末の製造コストが増大するという問題がある。

【0006】また、アルコキシド法は、反応温度が低く活性の高い粉末を得るのに適した方法ではあるが、所望の磁気特性を得るためには、それを阻害する不純物を含まない高純度のアルコキシドを使用することが必須であり、高純度のアルコキシドは入手が困難であるだけでなく非常に高価で量産性に欠けるという問題がある。

【0007】従って、本発明は、微細で表面活性が高く、易焼結性の磁性酸化物粉末を安価に製造できるようにすることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するための手段として、一般式： MFe_2O_4 （但し、MはNi、Zn、Mn、Cu及びCoからなる群から選ばれた少なくとも一種の2価の金属元素を表す。）で示される磁性酸化物を製造するに当たり、前記2価の金属元素及び鉄の水溶性化合物の混合溶液に、過酸化水素の共存下、pHが9以上、好ましくは、約10前後になるようにアルカリを加えて複合水酸化物を生成させ、その水酸化物を含む生成スラリーを130～250℃、飽和圧力の条件下で水熱処理するようにしたものである。

【0009】前記2価の金属元素及び鉄の水溶性化合物としては、安価なこれらの金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩及び酢酸塩を用いれば良い。なお、鉄の水溶性化合物としては、第一鉄塩及び第二鉄塩のいずれを用いても良く、また、それらの混合物を用いても良い。しかしながら、塩化物や硫酸塩を出発原料として用いた場合、生成粉末を十分に洗浄してClイオンやSO₄イオンを除去することにより実用上支障なく使用できるが、ClイオンやSO₄イオンが磁性酸化物粉末中に残存していると、これらのイオンが電極材料の金属と作用して電氣的故障を原因となり易いので、酢酸塩や硝酸塩を用いるのが好適である。

【0010】アルカリとしては、苛性ソーダ、アンモニア、アルキルアミンなどが代表的なものとして挙げられるが、洗浄の容易さを考慮すると、アンモニア、アル

キルアミンを用いるのが好適である。なお、アルカリとして苛性ソーダを使用する場合、生成粉末を十分に洗浄すればNaイオンを十分に除去することが可能である。

【0011】

【作用】2価金属元素及び鉄イオンを含む混合溶液に、過酸化水素を共存させた状態で、pHが9以上になるようにアルカリを加えて反応させると、フェライトを構成する元素が分子レベルで均一に分散した共沈水酸化物が生成する。この共沈水酸化物を130～250℃の温度で、かつ、自然発生飽和蒸気圧力で水熱処理を行うと、磁性酸化物が生成される。また、過酸化水素を共存させているため、水熱処理中に過酸化水素が分解して酸素ガスを生成し、そのため反応系内の圧力が、過酸化水素を共存させていない場合の飽和圧力に比べて、著しく高くなり、酸化物生成反応が促進される。例えば、反応容器として内容積500mlのオートクレーブを用いた場合、その内圧は、水系では200℃で飽和蒸気圧は15 atmであるが、過酸化水素を0.1モル含有させると、40～50 atmと約3倍に向上する。ちなみに、過酸化水素を含有させない場合、これと同じ飽和蒸気圧にするには、水熱処理温度を260～270℃にすることが必要である。また、混合溶液中に第一鉄イオンが存在する場合、アルカリを加えて反応させるとき共存する過酸化水素は一部分解して酸素を発生し、その酸素の作用により鉄はマグネタイト化する。

【0012】

【実施例】純水1リットルに硝酸ニッケル0.075モル、硝酸亜鉛0.10モル、及び硝酸第一鉄0.325モルを溶解し、30%過酸化水素水70mlを添加する。得られた混合溶液を高速攪拌しながら、10N苛性ソーダ水溶液をpH10になるまで添加して共沈化合物を生成させる。スラリー状共沈化合物を約250ml分取して500mlのテフロン容器に入れ、これをオートクレーブに収納して175℃で5時間水熱処理し、自然冷却させる。温度が50℃に低下した後、オートクレーブより取り出して、生成粉末を純水で十分に洗浄してNaイオンを除去し、120℃で乾燥して磁性酸化物粉末を得る。

【0013】得られた乾燥磁性酸化物粉末について、X線回折分析を行ったところ、Ni-Znスピネルフェライトになっていることが確認された。また、この磁性酸化

物粉末について、透過型電子顕微鏡により分析を行ったところ、粒径が20～30nmの非常に微細な粉末であった。

【0014】前記磁性酸化物粉末に対して12重量%の酢酸ビニル系バインダを添加して造粒した後、外径36mm、内径30mmのリングに成形し、900℃で焼成して焼結体を得た。この焼結体の初透磁率(μ)及び焼結密度を測定したところ、次の通りであった。 $\mu=670$ 、焼結密度=5.3g/cm³

【0015】

【比較例】炭酸ニッケル、酸化亜鉛及び弁柄を実施例のものと同組成になるように混合粉碎し、800℃で仮焼して仮焼粉末を得た。この仮焼粉末に対して6重量%の酢酸ビニル系バインダを添加して造粒し、以下、実施例と同様にして焼結体を得、その初透磁率(μ)及び焼結密度を測定したところ、次の通りであった。 $\mu=100$ 、焼結密度=4.0g/cm³

【0016】これらの結果から明らかなように、本発明方法によれば、微細で表面活性が高く、焼結温度が900℃と低い易焼結性の磁性酸化物粉末を得ることができ、また、初透磁率が高く焼結密度の高い焼結体を製造できる。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、磁性酸化物の構成元素の混合溶液に、過酸化水素水の共存下でアルカリを添加し、それらの反応により共沈化合物を直接合成し、この共沈化合物スラリーを水熱処理するようにしたので、微細で、表面活性が高く、易焼結性の磁性酸化物粉末を製造することができる。また、水熱処理により直接磁性酸化物粉末が得られるので、シュウ酸塩法のように沈澱物を熱分解する工程が不要であり、しかも、従来の乾式法のように凝集を生じることがない。更に、出発原料として、従来のアルコキシド、アセチルアセトネート化合物或いはシュウ酸塩と異なり、安価な無機酸塩や酢酸塩を用いているため、安価に製造できる。しかも、共沈反応させる際のpHが約10前後と、比較的低アルカリ側で行うことができるため、廃液処理も簡単に行うことができ、磁性酸化物粉末を安価に製造することができる、など優れた効果が得られる。